

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-35741

(43) 公開日 平成7年(1995)2月7日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 1 N 33/18
27/327

識別記号

1 0 5

庁内整理番号

7055-2 J

7363-2 J

F 1

G 0 1 N 27/ 30

技術表示箇所

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-178406

(22) 出願日 平成5年(1993)7月20日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 磯部 健介

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 田中 良春

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 上野 健郎

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

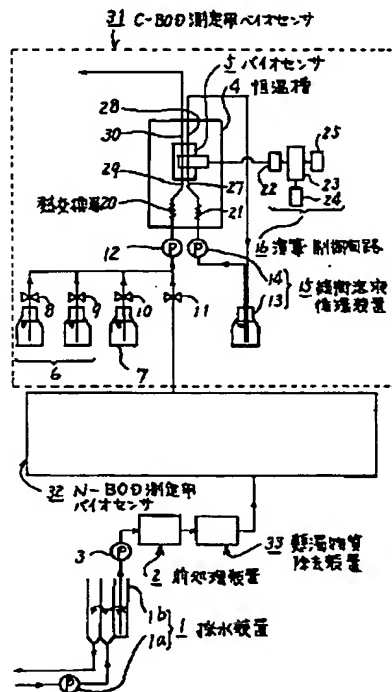
(74) 代理人 弁理士 山口 巖

(54) 【発明の名称】 BOD測定装置

(57) 【要約】

【目的】有機物の酸化によるC-BODと、硝化作用に基づくN-BODとをそれぞれ独立に測定し、かつ配管系の目詰まりをなくす。

【構成】有機物を資化する微生物を用いたC-BOD測定用バイオセンサと、アンモニア性窒素を資化する硝化菌を用いたN-BOD測定用バイオセンサとを組み合わせ、これに前処理装置と懸濁物質除去装置を設けることにより、C-BODとN-BODとをそれぞれ独立に測定することができるので、より詳細な水質分析が可能であり、さらに、前処理装置を通過した試料水中に処理し切れずに残った懸濁性物質や浮遊物などが存在しても、装置の配管系に目詰まりが起り難く、メンテナンス頻度が少なく、測定精度を高めることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料水採取し貯留する採水装置と、懸濁物質を可溶化する前処理装置と、懸濁物質除去装置と、有機物由来のBOD測定用バイオセンサ、およびアンモニア性窒素由来のBOD測定用バイオセンサとを備えることを特徴とするBOD測定装置。

【請求項2】 請求項1記載のBOD測定装置において、有機物由来のBOD測定用バイオセンサは、

- a. 有機物を資化する微生物を固定化した固定化微生物膜と溶存酸素検出器を組み合わせたバイオセンサ、
- b. 試薬、洗浄水、試料水を溶存酸素検出器へ送る送液装置、
- c. 溶存酸素検出器に緩衝溶液を循環させる緩衝溶液循環装置、
- d. 恒温槽内に配置し、試料水と緩衝溶液を測定温度に保つ熱交換器、
- e. バイオセンサの出力信号の演算処理と運転制御を行なう演算・制御回路を有することを特徴とするBOD測定装置。

【請求項3】 請求項1または2記載のBOD測定装置において、アンモニア性窒素由来のBOD測定用バイオセンサは、

- a. 選択的にアンモニア性窒素を資化する硝化菌を固定化した固定化微生物膜と溶存酸素検出器を組み合わせたバイオセンサ、
- b. 試薬、洗浄水、試料水を溶存酸素検出器へ送る送液装置、
- c. 溶存酸素検出器に緩衝溶液を循環させる緩衝溶液循環装置、
- d. 恒温槽内に配置し、試料水と緩衝溶液を測定温度に保つ熱交換器、
- e. バイオセンサの出力信号の演算処理と運転制御を行なう演算・制御回路を有することを特徴とするBOD測定装置。

【請求項4】 請求項1ないし3記載のBOD測定装置において、懸濁物質除去装置は、エアポンプ、多孔質フィルター、逆動作する二つの弁および圧力計を備え、あらかじめ定めたシーケンスにより、バイオセンサの校正時または圧力計の設定圧力超過時に稼働する逆洗機構を持つことを特徴とするBOD測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、下水処理場、工場、事業所などからの排水、および河川、湖沼などの環境水域における水中の生物化学的酸素要求量（BOD）について、有機物由来のBOD（C-BOD）と窒素化合物の硝化作用に基づくBOD（N-BOD）をそれぞれ独立して測定する装置、とくにバイオセンサを用いて簡便に精度よく測定可能なBOD測定装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 BODは20℃、5日間に好気性微生物によって消費される水中溶存酸素量をmg/lで表わしたものであり、最も代表的な水質汚濁指標として極めて重要である。BODは、通常、日本工業規格（JIS）に定められた工場排水試験法（JIS K 0102：工業排水試験法）により、公定法として測定されているが、この公定法には、

（イ）測定結果が得られるまでに5日間という長時間を要し、排水処理などのプロセスを管理する上で、測定結果を速やかに活かすことができない。

【0003】（ロ）例えば、試料の希釈倍率の決定、pH調整や毒物除去などの妨害の除去操作、硝化の抑制、植種など、測定上の操作が非常に煩雑であり、熟練を要する。

（ハ）手分析であるから、自動計測を行なうことができない。

などの問題があり、近年、固定化微生物膜を応用したバイオセンサ（微生物センサ）を用いたBOD測定法が、特公昭61-7258号公報などに記載されている。

【0004】 バイオセンサを用いた上記のBOD測定法は、排水中のBODを約20～40分程度で測定することができ、有効なBOD測定法であり、その装置が平成2年に、日本工業規格（JIS K 3602：微生物電極による生物化学的酸素消費量「BOD₅」計測器）として採用されるに至った。しかし、通常、固定化微生物膜の細孔は、0.22～0.45μm程度の小さいものであるから、固定化された微生物は、この細孔を通過する溶解性有機物を直接資化することはできても、細孔を通過できない懸濁性有機物については資化することができない。また、懸濁性有機物は、BOD測定装置の送液系（ポンプ）や配管系（チューブ）などにおける目詰まりの原因となり、測定精度やメンテナンスの面で大きな問題となる。さらに、BODの測定に用いられるこの種のバイオセンサは、試料水中の溶解性有機物を資化したときに生ずる有機酸などにより、固定化微生物膜内部のpH値が変化して、センサ出力が変動するので、これを防ぐために緩衝溶液を用い、試料液を緩衝溶液と混合、希釈した後、測定を行なうようにしている。したがって、連続的に試料水中のBODをモニタリングする際には、緩衝溶液の消費量が多くなるので、測定装置の保守管理、ランニングコストなどの点にも問題がある。

【0005】 これに対して本発明者らは、前処理装置により試料水中の懸濁物質を可溶化処理し、これまでのバイオセンサ法では不可能であった懸濁性有機物由来のBOD測定装置を計測可能とし、緩衝溶液も節約される実用的なBOD測定装置を、同一出願人から特開平2-31153号公報により開示している。以下にその概要を述べる。

【0006】 図4は上記の本発明者らが出願中のBOD測定装置の構成について、試料水の流れ方向を矢印で示

した模式図である。図4において、採水装置1は排水を採取する原水ポンプ1aと、オーバーフローにより採水された試料水の貯留槽1bと配管類からなる。前処理装置2は、採水ポンプ3により一定量採取された試料水中の懸濁物質を破碎し、可溶化処理するものであり、超音波ホモジナイザや、オゾンナイザ、または本発明者らが同一出願人により出願中の特願平5-47035号における酵素反応槽、半導体光反応槽で構成される。測定装置は、上記採水装置1と、前処理装置2と、恒温槽4中に設けたバイオセンサ5と、標準溶液槽6、希釈水槽7、バルブ8, 9, 10, 11, ポンプ12と配管とからなる送液装置と、緩衝溶液槽13, ポンプ14と配管とからなる緩衝溶液循環装置15と、バイオセンサ5の出力信号の演算処理と本測定装置の運転を制御する演算・制御回路16から構成される。緩衝溶液としては、例えば0.05~0.1M, pH7.0のりん酸緩衝溶液を用いる。標準溶液は、例えばグルコース・グルタミン酸の等量混合溶液を2種類用い、バイオセンサ5の検量線の作成に使用する。希釈水は例えばBOD0mg/lの標準溶液で、配管経路の洗浄、試料水の希釈のために測定の間度用いる。

【0007】図5はバイオセンサ5の構成を示す模式断面図である。図5において、バイオセンサ5は、固定化微生物膜17を取り付けたフローセル18と、溶存酸素検出器19とにより構成してあり、図4に示す恒温槽4に収納して測定温度に保つことができる。なお、試料水および緩衝溶液も恒温槽4の内部で熱交換器20, 21を通過させることにより、測定温度に保っている。バイオセンサ5は、固定化微生物膜17の中に固定化された微生物によって、溶解性有機物が資化される際に消費される溶存酸素の減少量を、溶存酸素検出器19により電流値信号として出力する。この溶存酸素の減少量は、試料水中に溶存する溶解性有機物の濃度に比例するので、出力信号電流値から演算・制御回路16で演算され、溶解性C-BODの値を求めることができる。

【0008】バイオセンサ5によるBOD測定は、試料水がフローセル18内に供給されてから、5~15分程度のあらかじめ設定した時間が経過したときの出力信号の電流値について行なう。再び図4を参照して述べると、バイオセンサ5からの出力信号は、演算・制御回路16のA/D変換器22でデジタル化されて演算装置23に送られ、所定の演算式に従って検量線の式、試料水のBOD値を演算し記録する。出力装置24からは、算出されたBOD値を出力し、もしくはあらかじめ設定した順序、時間に従い、バルブ8, 9, 10, 11の切り換えや、採水ポンプ3, 前処理装置2の動作制御信号を出力する。緩衝溶液は、バイオセンサ5内を図5に示したように、緩衝溶液入口27から流入して緩衝溶液出口28から流出し、常に例えば1~3ml/minで緩衝溶液循環装置15によって移送され、熱交換器21を通

過して測定温度に保たれて循環する。緩衝溶液には、前述の如く0.05~0.1M, pH7.0のりん酸緩衝溶液を用い、またこれに微量栄養分を添加したものも用いることができる。

【0009】最初に出力装置24の切り換え指令に従って、希釈水槽7内の希釈水のみがバルブ10を経て、ポンプ12により熱交換器20を通過して測定温度に保たれて、液入口29から流入しバイオセンサ5内に送られ、液出口30から系外に排出される。バイオセンサ5の出力信号が安定した後、あらかじめ設定した順序に従って、順次バルブ8, 9, 10を切り換えて、BOD標準溶液により検量線を作成し、メモリ25にBOD演算式を記憶させる。次に、バイオセンサ5の校正時に、同時に採水ポンプ3により採水し、前処理装置2で可溶化処理された試料水が、バルブ11を通してポンプ12により熱交換器20を通過して測定温度に保たれて、バイオセンサ5へ送られBOD値が測定される。バイオセンサ5の校正は1日に数回行なわれ、試料水のBOD測定を一定時間の間隔で繰り返し行なうことができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】最近の研究によれば、生物処理によって有機物が十分に除去されたと見られる処理水は、BODを手分析で測定した結果、本来、有機物の酸化によるBOD(C-BOD)が測定されるべきであるが、硝化作用によるBOD(N-BOD)が同時に測定されてしまうため、意外に高いBODを示すことが、例えば、服部らにより、雑誌、用水と廃水:34(5)397(1992)などに記載され指摘されている。

【0011】このような状況下にあつて、バイオセンサを用いた前述の特開平2-31153号公報に記載のBOD測定装置は、懸濁性有機物の酸化分解、および溶解性有機物で高分子量のことを低分子量化する前処理装置を備えており、有機物由来のC-BODを測定するためには、多くの利点を有するものであるが、硝化作用に基づくN-BODについては測定するのが困難である。また、試料の前処理装置において処理し切れずに残った懸濁性物質や浮遊物などは、配管系の目詰まりの原因となり、測定精度や装置のメンテナンスの上で問題となる。

【0012】本発明は上述の点に着目してなされたものであり、その目的は、有機物の酸化によるC-BODと、硝化作用に基づくN-BODとをそれぞれ独立に測定して、より詳細な水質分析を行なうことができ、さらに、配管系を目詰まりさせる懸濁性物質や浮遊物を排除することが可能な、自動逆洗機構を持つ懸濁物質除去装置を有するバイオセンサ応用のBOD測定装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明のBOD測定装置は、有機物を資化する微

生物を用いたC-BOD測定用バイオセンサと、アンモニア性窒素を資化する硝化菌を用いたN-BOD測定用バイオセンサを組み合わせからなり、これに前処理装置と懸濁物質除去装置を設けたものである。

【0014】

【作用】本発明のBOD測定装置は上記のように構成したために、C-BODとN-BODとをそれぞれ独立に測定することができるので、より詳細な水質分析が可能であり、さらに、前処理装置を通過した試料水中に処理し切れずに残った懸濁性物質や浮遊物などが存在しても、それらを排除する懸濁物質除去装置を備えているため、装置の配管系に目詰まりが起こり難く、メンテナンス頻度が少なく、測定精度も高い。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。図1は本発明によるBOD測定装置の要部構成と試料水の送液系統を示す模式図であり、図4と共通する部分に同一符号を用いてある。本発明による図1の装置の基本的な構成は、図4に示した装置と比較すればわかるように、これとほぼ同じであり、点線で囲った部分をC-BOD測定用バイオセンサ31として表わしている。

【0016】図1が図4と異なる点は二つあり、一つは図1の装置には、N-BOD測定用バイオセンサ32を付加したこと、具体的には、固定化微生物膜内に固定する微生物と校正用の標準溶液とが、それぞれ亜硝酸生成細菌と、例えば濃度0.2および0.4mg/lに変わる点であり、このN-BOD測定用バイオセンサ32は、構造的にC-BOD測定用バイオセンサ31と全く同じである。また、N-BODの測定は、あらかじめアンモニア性窒素濃度とN-BODとの関係を、公定法の測定で求めた換算値により、アンモニア性窒素濃度からN-BODを計算して求める。

【0017】図1が図4と異なる点の二つめは、懸濁物質除去装置を33を付加したことである。以上のことから、ここでは懸濁物質除去装置を33についてのみ説明を加える。図2は懸濁物質除去装置33の要部構成を点線で囲って示した模式図である。図2において、前処理装置2を通過した試料水は、貯留槽34により懸濁物質を除去した後、バルブ35からポンプ12へ送る。バルブ35はノーマルオープン弁35aと、ノーマルクローズ弁35bの二つの互いに逆動作をする弁を持っており、多孔質フィルター36は、ノーマルオープン弁35aとノーマルクローズ弁35bを介してそれぞれエアポンプ37に接続してある。多孔質フィルター36は測定時には、ノーマルクローズ弁35bを介してポンプ12から測定系へ試料水を送り、非測定時はエアポンプ37から空気をノーマルオープン弁35aを通して送り、空気により互いに逆動作をするバルブ35を利用して、自動的に逆洗を行なうことができる。また、圧力計38の指示圧力は、演算・制御回路16に信号として送り、圧

力がある一定値例えば0.5Kg/cm²より増加した場合は、フィルター交換時期として出力装置24に表示させる。

【0018】図3は本発明のBOD測定装置を用いて、3種類の下水2次処理水を測定して得られた結果を示す棒グラフである。図3ではそれぞれ手分析BOD、C-BODセンサ測定値、N-BODセンサ測定値、および(C+N)-BOD値について示してある。図3の結果から、Total BOD即ち(C+N)-BODは公定法(手分析)のBOD₅とほぼ近い値を得ることができ、またその内訳としてC-BODとN-BODも知ることができる。

【0019】

【発明の効果】下水処理場、工場、事業所などからの排水、および河川や湖沼などの環境水域における水中のBODを、バイオセンサを用いたBOD測定装置によって測定する場合、本来、有機物の酸化によるBOD(C-BOD)が測定されるべきであるが、硝化作用によるBOD(N-BOD)が同時に測定されてしまうため、意外に高いBOD値を示すことが指摘されている。これを解決するためになされた本発明のBOD測定装置を用いることにより、実施例で述べた如く、C-BODとN-BODとをそれぞれ独立に同時に測定することが可能であり、より詳細な水質分析を行なうことができ、下水処理プロセスの放流水質に関して有効な情報が得られるので、これらの結果を反映させた対応が可能となる。

【0020】また、従来は試料水中の懸濁物質成分が測定装置の配管系などの目詰まりの原因となり、測定精度、装置のメンテナンスの頻度の面から問題であったのに対して、本発明によれば、装置系に懸濁物質除去装置を設けることにより、前処理装置で処理し切れなかった懸濁物質を除去した後、測定を行なうので、配管系などの目詰まりが起こり難く、メンテナンスの頻度も少なくなり、実用性の高いBOD測定装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のBOD測定装置の要部構成を示す模式図

【図2】本発明のBOD測定装置に用いる懸濁物質除去装置の要部構成を示す模式図

【図3】本発明のBOD測定装置における測定結果を示す棒線図

【図4】従来のBOD測定装置の構成を示す模式図

【図5】バイオセンサの構成を示す模式図

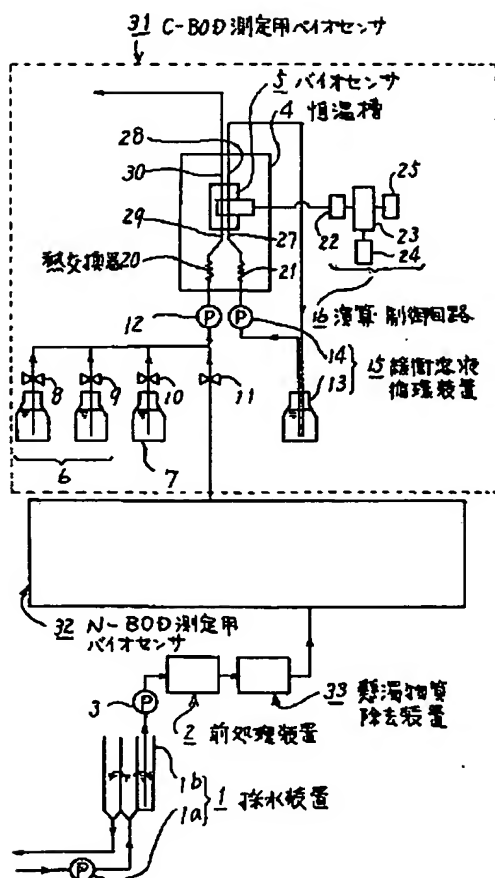
【符号の説明】

- 1 採水ポンプ
- 1a 原水ポンプ
- 1b 貯留槽
- 2 前処理装置
- 3 採水ポンプ

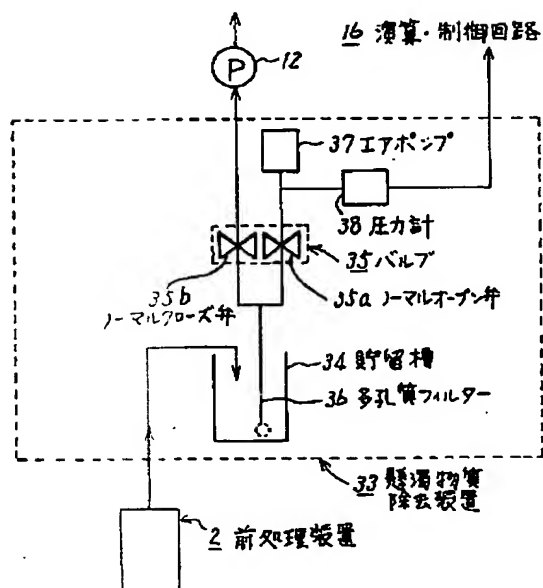
- 4 恒温槽
- 5 バイオセンサ
- 6 標準溶液槽
- 7 希釈水槽
- 8 バルブ
- 9 バルブ
- 10 バルブ
- 11 バルブ
- 12 ポンプ
- 13 緩衝溶液槽
- 14 ポンプ
- 15 緩衝溶液循環装置
- 16 演算・制御回路
- 17 固定化微生物膜
- 18 フローセル
- 19 溶存酸素検出器
- 20 熱交換器
- 21 熱交換器

- 22 A/D変換器
- 23 演算装置
- 24 出力装置
- 25 メモリ
- 27 緩衝溶液入口
- 28 緩衝溶液出口
- 29 液入口
- 30 液出口
- 31 C-BOD測定用バイオセンサ
- 32 N-BOD測定用バイオセンサ
- 33 懸濁物質除去装置
- 34 貯留槽
- 35 バルブ
- 35 a ノーマルオープン弁
- 35 b ノーマルクローズ弁
- 36 多孔質フィルター
- 37 エアポンプ
- 38 圧力計

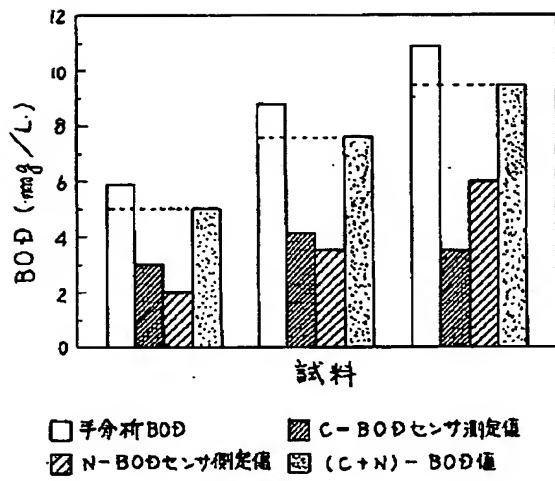
【図1】



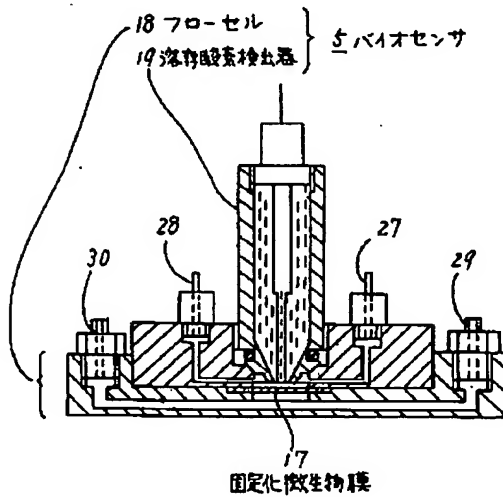
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

